PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-108617

(43)Date of publication of application: 27.05.1986

(51)Int.CI.

C08F220/14 C08F212/08 C08G 63/62 C08L 69/00 G11B 7/24

(21)Application number: 59-232185

(71)Applicant:

SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

02.11.1984

(72)Inventor:

ITO KOREATSU

IMAI SHOZABURO ISOBE MICHIHISA

(54) OPTICAL RESIN MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: The title material excellent in water absorption resistance, heat resistance, moldability and dimensional stability, good in double refraction and suitable for optical recording bases, comprising a resin having at least two kinds of monomer units in each of which the absolute value of the difference in the principal polarizabilities is greater than a specified value, while one of which has a positive value of said difference and the other a negative value.

CONSTITUTION: The title material which can give a base having a double refractive index ≤100nm, a water absorption ≤1.8% and a glass transition temperature ≥70° C at a thickness of 1.2mm irrespectively of its condition of processing is obtained by either random-copolymerizing or mixing a monomer unit in which the absolute value of the difference in the principal polarizabilities is at least 50 × 10-25cm2 and said difference has a positive valve or a polymer having this unit such as an aromatic polyester or aromatic polycarbonate with a monomer unit in which the absolute value of the difference in the principal polarizabilities is at least 50 × 10-25cm2 and said difference has a negative value or a polymer having this unit such as an aromatic vinyl polymer or poly-N- phenyl-substituted maleimide in which a freely rotatable aromatic ring is attached to the main chain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

99 日本国特許庁(JP)

@ 特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 昭61 - 108617

@Int_Cl.4	識別記号	庁内整理番号	國公開	昭和61年(1986)5月27日		
C 08 F 220/14 212/08		8319-4 J 7602-4 J				
C 08 G 63/62 C 08 L 69/00		6537—4 J 8118—4 J				
G 11 B 7/24		Z - 8421 - 5D	審查請求	未請求	発明の数 1	(全8頁)

公発明の名称 光学樹脂材料

②特 顧 昭59-232185

❷出 顧 昭59(1984)11月2日

@谿 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内 明 者 藶 伊発 明 者 今 # 正三郎 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内 磁部 砂発 明 者 通 久 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内 ①出 顋 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地 20代 理 弁理士 諸石 光源 外1名

RF tm str

- 1. 発明の名称
 - 光学员脂材料
- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 主分極率差の絶対値が 5·0 × 1 0⁻²⁸ a 以上である正及び負の少なくと 6 2 種の構成単位を有する機能からなることを特徴とする光学機能材料。
 - (2) 主分極率差の絶対値が 5 0 × 1 0 ¹⁸ d 以上である正及び負の少くとも 2 種の構成単位を有し、かつ厚さ 1.2 m における複屈折が 100 n m より小さい樹脂からなることを特徴とする特許歳次の範囲第 1 項配載の光学樹脂材料。
 - (3) 樹脂が、絶対値が 5 0 × 1 0⁻¹⁸ d以上である正の主分極率の構成単位及び負の主分極率の構成単位及び負の主分極率の構成単位を有する共重合体からなることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記収の光学 樹田材料。
 - (4) 樹脂が、絶対値が50×10⁻¹² a以上であ

- る正の主分極率の構成単位からなる機能及び 負の主分極率の単位からなる機能の組成物か らなることを特徴とする特許請求の範囲第1 項記載の光学機能材料。
- (6) 截脚の吸水率が 1.8 %以下であることを特数とする特許請求の範囲第 1 項記載の光学樹脂材料。
- (6) 樹間のガラス転位温度が70 C以上である ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載 の光学樹脂材料。
- 3. 発明の詳細な説明
 - I. 産業上の利用分野

本発明は、複屈折の良好な光学燈窟材料に関する。特に、光学的に映像情報等の記録、再生を行なう光学記録基板として返した樹窟材料に関する。

Ⅱ. 従来の技術

レーザー光スポットを用いて、ディスク基板上の数細な凹凸で刻まれた記録情報を検出、 画像や音響を再生する方式、更には基板表面

特開昭61-108617(2)

に設けた記録譲の光学的な性質の変化により、 高密度の情報記録再生を行うようにした記録 再生方式が最近往目されている。

A CHARLEST TO SERVE

成形時の分子配向は、特に射出成形においては避け延い、かかる観点から、光学的異方性の少ない機闘材料としては、メタクリル酸メチルを主成分とする重合体しかないのが現状である。

しかしながら、従来知られているメタクリ

また、メタクリル酸メデルを主体とした盤合体の欠点である寸法安定性を改良するため、例えば時期昭 5 7 - 8 8 4 4 6 号公報、特開昭 5 7 - 1 6 2 1 8 5 号公報、特開昭 5 8 - 8 8 8 4 8 号公報ではメタクリル酸メデルと芳香族ビニル単量体との共宜合体が投案されている。しかし、芳香緑を有するビニル単量体との共宜合体は復屈折を生じやすく、実用に供し得ないのが変伏である。

更に特別昭 6 8 - 5 8 1 8 号公報、特別昭 5 8 - 1 2 7 7 5 4 号公報にては復屈折を悪化することなく、吸湿性を低減するためのメタクリル数シクロヘキシルとの共重合体が提案されているが、吸湿性を低減するためにはメタクリル酸シクロヘキシルを芳香族ピニル単進体に比べ、多 最 共 望合する必要があるという間 選を生ずる。

情報の再生のみならず、記録をも行い得る デイスク基板においては更に一個優れた物品 折性、寸法安定性が要求されるものの、これ らの要求を十分に満足し得る樹脂材料は未だ 見出されていない。

皿。 発明が解決しようとする問題点

本発明が解決しようとする問題点、即ち本願の目的はかかる事情に鑑み、射出成形、圧 総成形等によっても複屈折が良好でかつ反り、 ねじれを生じず寸法安定性の優れた光学樹股 材料を提供するにある。

そして、単に複屈折を改良することだけでなく、吸水性、耐熱性、成型性が良好でも複屈折が大きく光学材料として用いることができなかった樹脂材料を用い、吸水性、耐熱性等の物性を摂うことなく、かつ契質的に複屈折のない光学記録基板あるいは光学レンズをの他の光学調脳材料として理想的な材料を提供するにある。

17. 問題点を解決する為の手段

本発明は、主分低率差の適対値が 5 0×10⁻² d以上である正及び負の少なくと 6 2 種の様

成単位を有する問題からなることを特徴とす る光学問題材料を提供するものである。

本発明者らは樹脂材料の成形により得られ る茂板の複屈折性と用いた樹脂材料の構造と の関係について鋭意検討した結果、蒸板の複 屈折性は、従来一般によく知られているガラ ス状態での樹脂材料の光弾性定数と関係づけ られるのではなく、街野材料のゴム状光単性 定数、ないし流動複屈折から得られる主分極 率差と関係し、主分極率差の絶対値の大きい 材料程、成形基板の復屈折が大きいてと、更 に主分極率差が正の構成単位と、負の構成単 位を組合せることにより、復屈折を実質的に 解消し得ることを見い出したのであって、成 形時の温度変化、複雑な溶融樹脂の流動状態 に対し、かかる樹雕材料を用いることで復風 折を低波し得るということは予想し得ないも のであった。

本発明でいう、構成単位の主分極率差とは、ゴム状弾性域における光弾性理論により、光

会社発行の記載に従って行えばよい。

また、主分極率差は、重合体格液の遊動複屈折からも下記式から得られる。

$$\left(\frac{\Delta n_2}{\varphi(\eta - \eta_0)}\right) = \frac{4\pi}{45 \text{ f.T}} \frac{(m^2 + 2)^2}{m} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)$$

△n₂:溶液の復屈折率`

9 :速度勾配

c :溶液强度

7 : 溶液粘度

74 : 浓度生产

邛 :溶媒屈折率

又この例定性は高分子の物性 II ー高分子実験排座 5 - 共立出版競発行の記載に従って行えばよい。

ゴム状・光弾性定数から求められる機成単位の主分極率差と、流動複屈折から求められる構成単位の主分極率差とは良好な対応を示

弾性定数 C と下配式により関連づけられるも のである。

$$C = \frac{\Delta n_1}{\sigma} = \frac{2\pi}{45 RT} \cdot \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)$$

/ △n』:主屈折率差(応力方向とそれに直交方向の屈折[`]

率差)

n。 :無応力状態での平均屈折率

41-42:統計学的構成単位の主分極率差

え :ポルツマン定数

T : 绝对温度

σ : 広力

これらゴム状弾性域の光弾性定数と主分極率差の関係はKuhn,Treloar らにより、例えばKolloid Z..101.248(1942). *Physics of Rubber Elasticity *Oxford univ Press

(1949) などに辞述されている通りである。

上式から(α₁ - ὰ₂)の求め方は高分子の 物性 II - 高分子実験学講座 4 - 共立出版株式

している。統動復屈折から得られる各種重合体の主分極率登は例えば、Polymer Handbook・Wily Interscience (1976) などに記載されている。

主分感率差の測定値は若干のバラッキを生ずるので本項に言う主分極率差は、この Polymer Handbook wily Interscience (1975) の記載に準じた。

"我们就是这个大大的,我们就是一个人就不够的,但我们就是我们的我们,这一个人的,这个人的感觉,这个一个人的,不是一个人,不

ルホン、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリイミドなどがあり、夏に非芳香類の構成単位としてポリピニルブチラール、ポリNーアルキルシトラコンイミド等が挙げられる。

主分函率の絶対値が50×10⁻¹³ a以上の 構成単位を有する重合体から成る機器材料は、

しか得られず、主分極率度が正となる構成単位の種類、含有割合に応じて、主分極率差が 負となる構成単位の種類、及びその割合を変 えることにより、実質的に復屈折を生ずるこ となく、基板を成形することができる。

本発明の過程を得るに際しては、各構成単位によって形成される組織の相分離構造が、情報の記録ないし再生に用いられるレーザースポットをよりも小さいものである殴り、いかなる方法でも良い。例えば、

80 グラフト共重合させる方法等がある。 しか しグラフト共重合の場合は、主領に対して倒 値 1 つ 1 つの分子量の大きさによって、正及 び負となる構成単位を形成する単量体の退定 が異る。 単独では複屈折が大きすぎて光学材料として は適さない。

この主分低率差の絶対値が小さい賃合体には、炭素数 6 以下のアルキル基を有するポリ (メタ) アクリル酸アルキルエステル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、オキシエチレン及びオキシプロピレンから成る宣合体が挙げられる。

本発明においては上述した主分極率差が正 となる構成単位と負となる構成単位の少なく とも2種が含まれることが必要である。

即ち、主分極率差が正または食となる構成 単位のどちらか一方からなる機能材料を用い て基板を成形しても高い複風折を有するもの

主領に対し側鎖 1 つ 1 つの分子量が主鎖に対し、ある程度以上大きい場合には、 ランダム共賃合、ブロック共賃合と同じ考え方で正のものと負のものを組合せればよい。

しかし、主徴に対し、倒額1つ1つの分子 盤が十分小さい場合には、倒鏡は正。負が逆 の構成単位として機能する。

1.79.798003.7

に定めて、2~8の試行することにより容易 に求まるものである。

さらに共賃合によらず、単独では正型ななを では単型なる単量体及び合体となるを では複数の単量はながらなりを ではないがでは、単型なののでは、 の単位を形成成なながらののを ではないが、の単量ながらののを ではないが、ののののでである。 ではないが、は、 を必要では、 を必要では、 を必要では、 を必要では、 を必要では、 を必要では、 を必要でである。 を必要では、 を必要では、 をできるとないが、 ののでは、 をできるとないが、 をできるないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできないが、 をできなないが、 をできなないが、 をできないが、 をできなないが、 をできなないが、 をできないが、 をできな

また得られる樹脂材料は透明であることが必要なことから、特に主分極率差が正となる構造単位を有する重合体と負となる構造単位を有する重合体の両者の重合体の屈折率がほぼ等しいことが望ましい。

このような組み合せの例としては、例えば

る復屈折が100ヵmより小さいことが好ま しい。

一般に光学材料は光を通過させる。 その前後では若干の発熱を伴うことがあることからある程度の耐熱性が要求される。 この指標として、 ガラス転移温度で 7 0 で以上が必要である。

又、吸湿性により反りや変形を生ずる所から吸水性も低い程良いが 1.8 %以下であることが好ましいとされている。

本発明の樹脂材料も当然この条件を満たす必要がある。

このため本発明の主分極率差が絶対値で50 ×10^{-m} 以上でかつ、正及び負となる構成 単位の少くとも一方は芳香頭を持っていることが好しく、更に好しくはそれらの両方が、 芳香類を含むことがより好ましい。

本発明の樹脂材料を成形して基板を得るに 際しての成形法としては射出成形、圧縮成形、 射出圧縮成形などが挙げられるが、これらの

The control of the constraint with the control of t

芳香族ポリカーポネートとステレン系量合体のブロック共量合体、芳香族ポリカーポネートとステレン系量合体とのブレンド物、ステレン・Nーアルキルマレイミドを含む共産合体、メタクリル酸メテルースチレン共産合体の銀を有するメタクリル酸メテルースチレングラフト共量合体などが挙げられる。

上記のようにして得られる概距の評価は、 構成単位の主分極率差を測定してみるのでは なく、実質的に必要であるを担所を測定して みることによって行うことができる。 複屈折 は、樹脂の加工条件によっても、その樹脂の 厚みによっても変るものであり、又光学材料 としてのその使途によっても要求される複屈 折は変わる。

従って本発明の光学樹脂材料における少くとも2種の構成単位の比率は、その使途から要求される性能に合う様に調整すればよい。 光学材料として一般に要求される性能として、加工条件の如何にかかわらず厚 1.2 m におけ

形成 成成形のうち、成形によって生ずる復屈折の 程度の比較的大きい成形法ほど、本発明の効 果は顕著なものであり、生産性の点からも射 出成形が最も好ましい。

なお射出成形により基板を成形するにあたっては、スタンパーの数細な凹凸を精度良く 転写する必要のあることから、溶酸樹脂粘度 は低いことが好ましく、成形温度条件等を最 遺なものとするなり、樹脂材料の分子量を耐 熱性、機械的強度などに悪影響を与えない範 囲で適時調節することが好ましい。

▼. 実施例

以下実施例をもって詳細に説明するが、下記はもとより、本発明を限定するものではない。なお実施例中の部または%はいずれも重量基準である。

また実施例に示す物性は以下の方法により 図定した。

(復屈折)

優光顕微鏡を利用して、546 nmにて

TO SERVER WAS TRANSPORTED

特開昭61-108617 (6)

セナルモンコンペンセーター法にて サターデーションを制定した。また 1/4 被 長板を貼りつけた値光フィルム 2 枚の間に試料を置いて復屈折 を超べた。

(吸水率)

ASTM D-570に基づいて28 C 蒸程水中での平衡吸水率を測定した。

(メルトインデックス)

ASTM-D-1288に基を、280 C、荷銀8800gにて倒定した。

実施例 L

従って、ピスフェノールAを順料としPーtertープチルフェノールを連鎖移動剤として、界面重縮合を行い 78p/C 値が 0.4 1 のポリカーポネート機関を得た。 これを実施例 1 と同一条件で溶験後冷却プレスして円板状試験片を作成して、同様に復屈折性を調べたところ、試料全体に復屈折が認められた。

寒 旋 例 2

比較例1と同じ方法で製造したポリカーポネート透照(主分極率差;110×10^{-15 al})とスチレンー紙水マレイン酸共富合体(主分極率差;-120×10^{-25 al})(エクを率差;-120×10^{-25 al}))、及び相容性改良利として、サ2 8 2 ⁶⁹),及び相容性改良利として、東惣例1に示したプロック共動合体を第1をに示した配合的でで溶験混練し、成形用出版材料を得た。得られた樹脂材料を用いてシリンダー温度 8 1 0 0 c を 6 1 0 0 cm、

ジン存在下、過期のピスフェノールAと反応させ、宋端をフェノール化し、引続きポスゲンを吹込んで重合を行い、ポリステレン含有量が30%、nsp/c値(0.5%クロロホルム溶液。25℃)が0.45のポリステレンーポリカーボネートブロック共重合体を得た。

共重合体の吸水率は 0.85%、 ガラス転移温度は 1 2 5 ℃であった。 この共重合体を 3 0 0 ℃にて溶融させた後、ただちに 1 0 0 № / calの圧力をかけて冷却し、 0.5 ca 率、外径約 8 ca の円板状試験片を作成した。 この試験片の復屈折性を調べるためした。 この 6 光フィルムの間において、 観察したところ、復屈折はほとんど認められなかった。

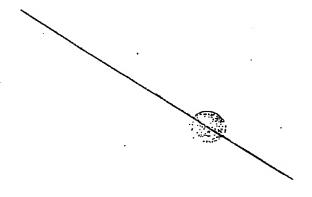
比較例 1

Chemistry & Physics of polycarbona -tes SCHNELL 著 1964年 JOHN WILEY & SONS INC: 発行. 3 9 ページの記載に

厚さ 1.2 mm の透明な円板状試験片を作成した。

得られた成形品の中心より2.5 cmの位置での復屈折及び円板の吸水率を創定した。 結果を第1 表に示す。

本発明の樹脂材料を用いた円板は復屈折率が低く、かつ低吸湿性である。なお第1表には到定した複屈折の絶対値を示しているが、実施例2-1及び2-2と実施例2-3の複屈折の正負の符号は反対であった。



		紙が角度 (で)	981	188	1 2,8	181	128
	4	****	0.88	0.86	0.8 2	0.4 2	0.28
	被曲折 (nm)		25	1 9	87 80	1 2 0	800以上
**	C	ブロック共 戦合体	ıa	0 1	9	1	1
沒	記合数合 (監禁)	スチレン系成的	0 %	8 0	0 7	1	001
	配合	サリカーボネート 密路	8 0	0 2	0 9	100	1
		441 QL	- 8	63 0	8 - 8	1 - 3	2 - 2
	※ 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製 製					光名	2

中心より 6 cm の位置で復屈折を測定したところ 1 9 n m と低い値であった。

比较例 8

メタクリル酸メチル 7 8 部、ズチ レン22 部からなる単量体混合物を実施例 8 と同様にして懸濁重合を行い、共登 金 皮は 1 0 2 で であり、吸水率は 1.4 % であった。 実施のトインデックス値は 5 であった。 実施を附出 と同様の条件で直径 2 0 0 mm の円板を射出 成形し、中心より 6 mm の位置であった。

奥施例4

メタクリル酸メチル 4 5 郎、スチレン55 部からなる単量体混合物に連鎖移動剤としてチオグリコール酸を用いてアゾピスイソブテロニトリルにて塊状重合を行い、再沈精製後分子量が約2000のオリゴマーを 得た。次にこのオリゴマーをキシレン溶放

比较例 2

実施例 2 で用いたと同じ樹脂を容々プレンドすることなく単独にて、同様の条件で射出成形して円板試験片を作成し、中心より 2.5 cm の位置での復屈折を測定した。結果を第1表に示す。

突施例8

メタクリル酸メチル(単独の重合体の主 分価率差(以下に同じ);十2.0×10⁻²³d) 45部、スチレン(-145×10⁻²³d)22部、 ローブチルマレイミド(+150×10⁻²³d)88 節からなる単量体度合物をラジカル開始剤 を用いて懸濁重合を行い、共重合体を得た。 この共重合体のガラス転移温度は110で であり、吸水率は0.85%であった。また メルトインデックス値は8.0であった。

この樹脂材料を用いてシリンダー温度 270℃、金型温度60℃にて射出成形を 行い、直径200=、厚さ1.20mの片面 に情報模倣の入った円板を作成した。

とし、オリゴマーに合有されるカルポキシル基当量の1.8倍量のメタクリル酸グリシジル、及び放媒量のN、Nージメチルドデシルデミン、更に敬愛のラジカル重合禁止剤を添加して120℃、5時間反応を行い、再沈精製して末端にピニル基を有するメタクリル酸メチルースチレン共量合体を得た。

次にこのオリゴマー4 0 部、メタクリル 酸メテル2 5 部、スチレン 8 5 部からなる 単量体混合的を塊状ラジカル 重合し、グラフト共重合体を得た。この共重合体のガラス 転移温度は 1 0 0 で、 吸水率は 0.6 0 % であった。またメルトインデックス値は 9 であった。

この共重合体の一部を270℃にて溶数させた後、ただちに1005~/dの圧力をかけて冷却し、0.5m厚、外径約8mの円板状試験片を作成した。この試験片の復屈折性を調べるため、2枚の偏光フェルムの間において、観察したところ、復屈折はほ

とんど包められなかった。

比较例4

メタクリル飲メテル 4 5 部、スチレン55 部からなる単量体混合物を施状結合して、メルトインデックスが 1 0 共置合体を得た。この共重合体を実施例 4 と阅様に同一条件で溶験使冷却プレスして円板状試験片を作成して、 2 枚の偏光フィルムの間において観察したところ、試料全体に複屈折が固められ、明らかに実施例 4 で得た試料に劣っていた。

1. 発明の効果

本発明により、吸水性、 ガラス 転位温度等の物性は満足するものの、 単独では複屈折が大きくて使用できなかった機能が光学機能材料として適用可能となった。

即ち、上述の如く、正及び負の少なくとも 2種の主分極率差を異にする構成単位を有す る樹脂を、目的物に応じて任意に選択するこ とにより、吸水性、耐熱性、成型性にすぐれ、 かつ実質的に夜屈折のない光学当般材料が得 られる。

そして、特に復屈折の選度が比較的大きい 射出成形法により、光学記録基板を受する場合の光学過酸材料として、その効果を発揮する。